

液体界面の構造、分光、輸送の理論研究

(富山大院理工) ○石山達也

Theoretical Study of Structure, Spectroscopy,
and Transport at Liquid Interfaces

(University of Toyama) Tatsuya Ishiyama

液体界面は、海塩エアロゾル表面での大気化学反応、あるいはキャビテーションバブルなどの気泡振動など、理工分野の諸問題において重要な役割を果たしている。本研究はこれまで、水をはじめとする液体界面の分子構造(分子配向、水素結合構造、イオン分布)、界面選択的振動和周波(VSFG)スペクトル、あるいは蒸発・凝縮にとともなう界面質量輸送の諸問題を分子動力学(MD)シミュレーションにより明らかにしてきた。気液界面に存在する分子は、液体に半分埋もれているような不均質環境場にあるので、バルクとは異なる特異な構造を形成する。例えば、気/水界面では、水は1つのOHを水素結合させ(H-bond OH)、もう1つのOHを気相側に突き出す(Free OH)構造をとる。そこにイオンを混在させると、例えば分極率や分子サイズが大きいIのような柔らかいアニオンやヒドロニウムイオン(H_3O^+)は界面で安定になり、一方 Na^+ のような硬いカチオンやヒドロキシイオン(OH $^-$)は界面で不安定になることにより界面特有のイオン分布を形成する。それにより水溶液界面では電気二重層が形成され、その電場に影響を受けた水分子は特有の配向構造、水素結合構造を示す。このような界面分子構造の描像は、これまで実験や理論計算で容易に得られるものではなかった。実験で観測されるVSFGスペクトルは界面構造に起因した複数のピークの重なる結果発生するので、それらを一意的に分解する方法がなく、特に水溶液界面での帰属が困難であった。また、MDシミュレーションでは、計算で用いる分子モデルの精度により、得られる結果が異なることもあった。界面研究で我々がスペクトル計算に重点をおいてきたのは、実験や理論計算それぞれ独立に用いても1つのコンシステントな結論に到達しないためであり、それ故に上記のような分子構造の問題は我々の研究により一層明確化した。我々のこれまでの成果の詳細は論文[1,2]等にまとめられているので、今回の発表では比較的新しい研究成果である界面分子のダイナミクスに関する研究[3]を紹介する。

空気/水界面に対する(定常)VSFGスペクトルにおいて、Free OHバンドは 3700 cm^{-1} 、H-bond OHバンドは 3400 cm^{-1} あたりにピークを示すことはよく知られている。近年、定常VSFGスペクトルを時間軸方向に分解する時間分解VSFGスペクトルの研究も行われている。時間分解の方法では、基底状態にあるOH振動を振動数 ω_1 のポンプ光により励起($v=0 \rightarrow 1$)させ、ある τ_2 の遅延時間後に振動数 ω_3 のプロブ光による $v=0 \rightarrow 1$ の吸収と $v=1 \rightarrow 0$ の誘導放出(ブリーチ)、あるいは $v=1 \rightarrow 2$ の励起吸収(ホット)バンドを観測する。

図1(左)に、2013年にはじめて実験で報告された空気/水界面での時間分解2次元ヘテロダイナミック検出(2D HD-)VSFGスペクトル[4] (ポンプとプロブ過程の遅延時間

が $\tau_2 \sim 0$ ps のもの)を示す. $(\omega_1, \omega_3) \sim (3700 \text{ cm}^{-1}, 3700 \text{ cm}^{-1})$ や $(\omega_1, \omega_3) \sim (3400 \text{ cm}^{-1}, 3400 \text{ cm}^{-1})$ の対角上にはブリーチバンドが観測されるが, $(\omega_1, \omega_3) \sim (3400 \text{ cm}^{-1}, 3700 \text{ cm}^{-1})$ の非対角部分でも有意な応答がみられる. 2D スペクトルでこのようなクロスピークが存在することは, 水素結合環境が異なる Free OH と H-Bond OH 間に(i)エネルギー移動がある, あるいは(ii)非調和カップリングが存在することを意味する. 実験では, 上記クロスピークをこれらのどちらか, あるいは両方に帰属していた.

今回, 我々は 2D HD-VSFG スペクトルの MD 計算を行い(図 1(右)), 実験と同様にクロスピークを再現することに成功した[3]. MD シミュレーションによる 2D SFG スペクトルの先行研究[5]では, $\tau_2 \sim 10$ ps を超えてクロスピークがあらわれ, これを(i)のエネルギー移動(Chemical Exchange)に帰属していたが, 我々は初めて $\tau_2 \sim 0$ ps でのクロスピークの再現に成功した. さらに, 我々は完全に調和振動子系での MD 計算を行いクロスピークを含めた 2D 応答がなくなることを, 空気/HOD 界面でのシミュレーションでも $\tau_2 \sim 0$ ps で Free OH, H-bond OH 振動子間にクロスピークが現れることを確認し, 実験でみられたクロスピークは(ii)の非調和カップリングによるものであることを明らかにした. 非調和カップリングの影響は先行研究ではほとんど議論されてこなかったが, 2D スペクトルを解釈する上でこの効果は大変重要であることを示したといえる.

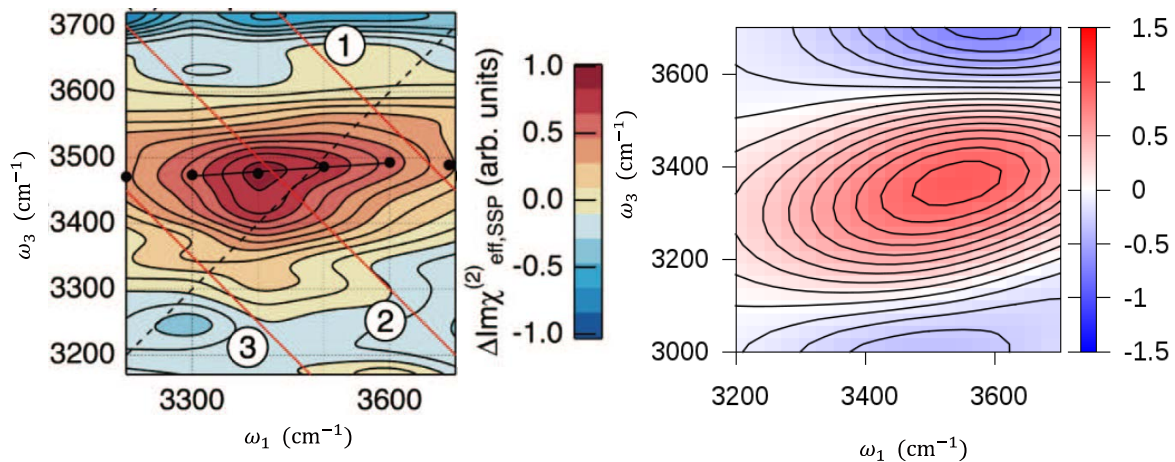


図 1. (左) 実験による空気/水界面での 2D HD-VSFG スペクトル[4]. (右) MD シミュレーションによる 2D HD-VSFG スペクトル[3].

[引用文献]

- [1] T. Ishiyama, T. Imamura, and A. Morita, *Chem. Rev.* **114**, 8447 (2014).
- [2] T. Ishiyama, S. Fujikawa, T. Kurz, W. Lauterborn, *Phys. Rev. E* **88**, 042406 (2013).
- [3] T. Ishiyama, A. Morita, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **142**, 212407 (2015).
- [4] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **139**, 161101 (2013).
- [5] Y. Ni, S. M. Gruenbaum, and J. L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 1992 (2013).